



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/65, C09D 5/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02578 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03248 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 1998 (30.05.98) (30) Prioritätsdaten: 197 29 982.2 12. Juli 1997 (12.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIKA CHEMIE GMBH [DE/DE]; Kornwestheimer Strasse 107, D-70439 Stuttgart (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DÜRNAY, Wolfgang [DE/DE]; Am Bodenberg 7, D-72581 Dettingen (DE). HILLER, Michael [DE/DE]; Marderweg 7, D-74369 Löchgau (DE). GEIGER, Gunnar [DE/DE]; Talstrasse 20, D-73614 Schorndorf (DE). SPANG, Raimund [DE/DE]; Am Mahlensteig 20, D-72574 Bad Urach (DE). (74) Anwälte: WOLF, Eckhard usw.; Wolf & Lutz, Haupt- mannsreute 93, D-70193 Stuttgart (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, SI, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: THIXOTROPIC TWO-COMPONENT POLYURETHANE SYSTEMS (54) Bezeichnung: THIXOTROPE ZWEI-KOMPONENTEN-POLYURETHANSYSTEME (57) Abstract <p>The invention relates to two-component polyurethane systems, consisting of one polyol component and one isocyanate component. Said polyol component contains at least two amines A1 and A2, the reactivity R1 of amine A1 with isocyanate being considerably greater than the reactivity R2 of amine A2 with isocyanate. As a result, two time-delayed reactions take place. This gives the inventive systems the desired low level of viscosity, and the thixotropic properties which prevent even thick layers from sliding off of vertical surfaces. The inventive two-component polyurethane systems can be used for producing cubing models, master models and similar in the automobile industry and for producing structured bodies and thick films and sealing beads.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme aus einer Polyol- und einer Isocyanatkomponente, wobei die Polyolkomponente mindestens zwei Amine A1 und A2 enthält und die Reaktivität R1 von Amin 1 gegenüber Isocyanat wesentlich größer als die Reaktivität R2 von Amin 2 gegenüber Isocyanat ist. Dadurch finden zwei zeitlich verzögerte Reaktionen statt, durch die die beschriebenen Systeme eine für den Auftrag gewünschte niedrige Viskosität und nach dem Auftrag eine Thixotropie erhalten, durch die das Abrutschen auch dicker Schichten von senkrechten Flächen verhindert wird. Die Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme werden zur Herstellung von Cubing-Modellen, Urmodellen und dergl. in der Automobilindustrie, sowie zur Herstellung strukturierter Körper und Dickbeschichtungen und Dichtungsraupen verwendet.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BG	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BJ	Benin	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BR	Brasilien	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BY	Belarus	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
CA	Kanada	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Thixotrope Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme

B E S C H R E I B U N G

Die Erfindung betrifft thixotrope Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und deren Verwendung.

Bei vielen Verwendungen von Zwei-Komponenten-Polyurethansystemen (2K PUR), insbesondere für die Herstellung von Formkörpern für Cubing-Modelle, Urmodelle und dergl. in der Automobilindustrie, ist es erwünscht, daß besagte Zweikomponentensysteme unmittelbar nach der maschinellen Mischung der Komponenten und dem Auftrag thixotropieren, um dadurch nach dem Auftrag auf senkrechte Flächen auch bei hohen Schichtdicken nicht zum Abrutschen zu neigen.

Bisher wurden zu diesem Zweck pastöse gefüllte Polyurethansysteme verwendet, die, meistens in der Polyolkomponente, anorganische und/oder organische Verdickungsmittel enthalten. Als thixotrope Beschichtungszusammensetzung ist auch eine Zusammensetzung aus einem Bindemittel und einem Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit einem primären oder sekundären Polyamin, insbesondere Benzylamin als Läuferkontrollmittel bekannt (DE-PS 27 51 761). Als thixotropiegebende Mittel sind auch Polyamidharze mit freien Aminogruppen, die zur Gelbildung in die Lackharze mit eingebaut werden, beschrieben (EP-A 0 006 252, S. 1).

Ebenfalls bekannt ist, daß aus der Umsetzung von primären und/oder sekundären Polyaminen, monofunktionellen Alkoholen und/oder Aminen mit Diisocyanatverbindungen resultierende Harnstoff-Addukte, die in situ mit dem Bindemittel oder einem Teil des Bindemittels erzeugt werden, thixotropiegebend sind (DE-PS 23 60 019).

In der DE-A 40 23 005 sind thixotrope Polyurethansysteme auf der Basis einer Polyol- und einer Isocyanatkomponente beschrieben, deren Polyolkomponente eine Mischung von Polyamidamin und niedermolekularen mehrfunktionellen, insbesondere aromatischen Aminen enthält. Die Mischung aus Polyol-, Isocyanat- und Aminkomponenten weist für kurze Zeit die zum Auftrag nötige niedrige Viskosität auf, und die für die über Kopf- oder in der Senkrechten Verarbeitbarkeit der Mischung erforderliche Thixotropie stellt sich danach ein. In den Ausführungsbeispielen werden Polyurethansysteme in Schichtdicken von 5 mm aufgetragen, die als Klebstoffsysteme z. B. für Verglasungen verwendet werden. Die in der DE-A beschriebenen Polyurethansysteme verwenden zwar eine Kombination von zwei Aminen, diese reagieren aber etwa gleichzeitig mit Isocyanat, um zu dem gewünschten Ergebnis hinsichtlich niedriger Viskosität und Thixotropie zu führen. Zum Auftrag von Schichten mit hoher Schichtdicke (etwa 20 bis 50 mm) sind diese Systeme nicht geeignet, weil sie das Abrutschen dieser Schichten, das durch die während der exothermen Aushärtungsreaktion auftretende starke Reaktionswärme bedingt ist, nicht vollständig unterbinden können.

Ausgehend hiervon liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, verbesserte Zwei-Komponenten-Polyurethansysteme zur Verfügung zu stellen, deren Komponenten nach der maschinellen Mischung innerhalb kürzester Zeit durch

chemische Reaktion eine ausreichende Thixotropie aufbauen, die bewirkt, daß einerseits in den aufgetragenen Strängen genügend Geschmeidigkeit verbleibt, damit diese ausreichend ineinanderlaufen und andererseits ermöglicht, daß Stränge in hohen Schichtdicken auf senkrechte Flächen aufgetragen werden können, ohne daß ein Abrutschen derselben nach dem Einsetzen der exothermen Aushärtungsreaktion erfolgt.

Die Aufgabe der Erfindung wird erfindungsgemäß gelöst durch die Bereitstellung eines Zwei-Komponenten-Polyurethansystems aus einer Polyol- und einer Isocyanatkomponente, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polyolkomponente mindestens zwei Amine A1 und A2 enthält, wobei die Reaktivität R1 von Amin A1 gegenüber der Isocyanatkomponente wesentlich größer als die Reaktivität R2 von Amin A2 gegenüber der Isocyanatkomponente ist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung umfaßt auch ein Verfahren zur Herstellung des Polyurethansystems (Anspruch 12) und dessen Verwendung (Anspruch 13).

Vorteilhafte Merkmale des erfindungsgemäßen 2K PUR Systems sind:

1. Flüssige Konsistenz der beiden Ausgangskomponenten, wodurch eine leichte Vermischbarkeit der Komponenten ermöglicht wird;
2. Guter Verlauf der einzelnen aufgetragenen Stränge ineinander, wodurch wenig Lufteinschlüsse und glatte Oberflächen erhalten werden;

3. Gute Standfestigkeit der Beschichtungsmasse und dadurch geringe Abrutschneigung an senkrechten Flächen;
4. Lange Nachbearbeitungszeit zum Glattstreichen und dergl.
5. Möglichkeit des Auftrags mehrerer Schichten übereinander bei guter Zwischenschichthaftung;
6. Je nach Austragsmenge und Austragsstrecke variierfähige Konsistenz zum Zeitpunkt des Auftrags.

Das Polyurethansystem gemäß der vorliegenden Erfindung basiert auf einem Zwei-Komponenten-System (2K-PUR System) aus flüssigen Komponenten. Die Harzkomponente besteht aus modifizierten Polyetherpolyolen und/oder Polyesterpolyolen mit Füllstoffanteilen, die Härterkomponente ist ein niedrigviskoses auf 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) basierendes Isocyanat und ungefüllt.

Gemäß der Erfindung am wesentlichsten ist, daß die Thixotropie des Systems zeitlich so eingestellt wird, daß das System nach dem Vermischen in einer ersten Stufe durch die Reaktion von Amin A1 mit dem Isocyanat bereits so thixotrop wird, daß es den Untergrund noch gut benetzt und auch zwischen den aufgetragenen Strängen in den Vertiefungen gut verläuft, gleichzeitig aber bereits so standfest ist, daß es an senkrechten Flächen auch in Schichtdicken von etwa 20 mm und darüber gut haftet und nicht abrutscht. Da die in der ersten Stufe erzeugte Strukturviskosität aber in der Regel nicht ausreicht, um ein nach Einsetzen der Vernetzungsreaktion Polyol-Isocyanat infolge der freiwerdenden Reaktionswärme und der daraus resultierenden Schwächung der zwischenmolekularen Haftungskräfte auftretendes Abrutschen der aufgetragenen Schicht zu verhindern, ist eine weitere, zeitlich verzögert

einsetzende Reaktion erforderlich. In einer zweiten Stufe wird daher in dem System durch die Reaktion von Amin A2 mit dem Isocyanat eine stärkere Strukturviskosität bzw. Thixotropie aufgebaut, die temperaturstabil bleibt, aber das nach der Reaktion in der ersten Stufe stattfindende Verlaufen nicht mehr zuläßt.

Das erfindungsgemäße modifizierte Polyol/Isocyanat-System hat hinsichtlich der Verarbeitung also zwei Aufgaben zu erfüllen, wobei Aufgabe 1 gute Benetzung und guten Verlauf bzw. Glättung unmittelbar nach dem Auftrag auf den Untergrund, bei guter Standfestigkeit bei Temperaturen bis etwa 40 °C beinhaltet und Aufgabe 2 gute zwischenmolekulare Haftung nach Einsetzen der exothermischen Aushärtungsreaktion Polyol/Isocyanat mit einhergehender Temperaturerhöhung bis auf etwa 80 °C beinhaltet, wodurch ein Abrutschen von auch in hohen Schichtdicken aufgetragenen Schichten von senkrechten Flächen verhindert wird.

Beide Aufgaben können durch den Einsatz von nur einem Amin, bzw. von etwa gleichzeitig reagierenden Amingemischen nicht gelöst werden. Durch Erhöhung der Aminmenge bzw. eine entsprechende Auswahl der Amintypen kann zwar die Aufgabe 2 hinsichtlich der Verhinderung des Abrutschens der aufgetragenen Schichten gelöst werden, nicht aber gleichzeitig die Aufgabe 1 hinsichtlich der guten Benetzung und des Verlaufs auf der Unterlage. Es wurde aber gefunden, daß beide Aufgaben gelöst werden können, wenn mindestens zwei oder mehr Amine eingesetzt werden, die in ihrer Reaktivität deutlich verschieden sind. Dabei muß die Reaktivität R1 von Amin 1 gegenüber der Isocyanatkomponente größer sein als die Reaktivität R2 von Amin 2 gegenüber der Isocyanatkomponente. Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß das Verhältnis der Reaktivität von Amin 1 gegenüber Isocyanat zu der Reaktivität von Amin 2 gegenüber Isocyanat,

R1 : R2, etwa 1000 bis 5 und vorzugsweise etwa 100 bis 5 sein muß.

Zum Zeitpunkt 0 werden die Materialkomponenten maschinell miteinander vermischt. In der ersten Stufe setzt sich das Amin 1 innerhalb weniger Sekunden mit dem Isocyanat um. Dabei kommt der Verlaufsvorgang weitgehend zum Abschluß. In der zweiten Stufe setzt sich, im Anschluß an die Reaktion in der ersten Stufe, das Amin 2 mit dem Isocyanat innerhalb von etwa 1 bis 2 Minuten um und bildet ein durch Wasserstoffbrücken und andere zwischenmolekulare Kräfte zusammengehaltenes Gelgerüst, so daß kein Abrutschen der aufgetragenen Schicht während der Topfzeit, in der das Polyol mit Isocyanat reagiert, mehr stattfindet. Die Topfzeit beträgt etwa 30 bis 40 Minuten, wobei nach etwa 20 Minuten ohne die Reaktion von Amin 2 ein Abrutschen der an senkrechten Flächen aufgetragenen Schichten stattfinden würde.

Zu besonders geeigneten, der Polyolkomponente zuzusetzenden Aminen 1 für die erste Reaktionsstufe gehören folgende Amine, deren Reaktivität $R1 > R2$ ist:

1 a) aromatische Amine wie

- 2,4- oder 2,6-Toluylendiamin (TDA),
- 3,5-Diethyl-toluylendiamin (DETDA),
- Methylen-bis-(2,6-diisopropylanilin) (M-DIPA),
- Methylen-bis-(2-methyl-6-isopropylanilin) (M-MIPA),
- Methylen-bis-(2,6-diethylanilin) (M-DEA),
- 4,4'-Methylen-bis-(6-methyl-anilin),
- 2,6-Diisopropylanilin (DIPA),
- 2-Methyl-6-isopropylanilin (MIPA),
- 4,4'-Diamino-diphenyl-methan (MDA),

- 1 b) cycloaliphatische Amine wie
3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin
(Isophorondiamin, IPD),
4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-cyclohexylmethan, Laromin C
260,
Cyclohexandiamin,
Piperazin, N-Aminoethylpiperazin,
- 1 c) araliphatische Amine wie
m-Xylylendiamin (M-XDA) und Derivate
oder andere Typen mit einer aromatisch und einer
aliphatisch gebundenen Amingruppe,
- 1 d) aliphatische Amine und Polyamine wie
Butylamin,
Diethylentriamin,
Triethylentetramin,
Trimethyl-hexamethyldiamin,
Pentaethylenhexamin,
Polyetherpolyamine wie $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ und
Derivate.

Zu besonders geeigneten, der Polyolkomponente zuzusetzenden
Aminen 2 für die zweite Reaktionsstufe gehören
beispielsweise folgende Amine, deren Reaktivität $R_2 < R_1$
ist:

- 2 Methyl-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin) (M-CDEA),
3,5-Dimethylthio-2,4- oder -2,6-toluyldiamin, das
unter dem Warenzeichen Ethacure 300 von der Ethyl Corp.
erhältlich ist,
3,5-Diamino-4-chlor-benzoesäure-isobutylester (DACB),
Methyl-bis-anthranilsäuremethylester (MBMA),
4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan (MOCA),
oder ähnliche Verbindungen.

Bei den Aminen vom Typ A2 handelt es sich um durch elektronenziehende oder mesomere Effekte infolge Basizitätserniedrigung und/oder sterischer Hinderung stark reaktionsverzögerte Amine. Ausschlaggebend ist, daß das Amin 2 eine deutlich geringere Reaktivität als das Amin 1 gegenüber Isocyanat aufweist. Es ist auch möglich, ein Amin 1 aus den Gruppen 1 b) bis 1 d) mit einem Amin 2 aus der Gruppe 1 a) zu kombinieren, wenn in dieser Kombination ausreichende Reaktivitätsunterschiede vorhanden sind. Es können auch Mischungen von Aminen aus den einzelnen Gruppen eingesetzt werden.

Ein Vergleich der relativen Reaktivitäten der Amine aus den Gruppen 1 a), 1 b) bis d) und 2 ist in der folgenden Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1

<u>Amine der Gruppe</u>	<u>relative Reaktivität</u>
2	0,1 bis 1
1 a)	5 bis 200
1 b), c), d)	100 bis > 1000

In der Praxis bedeutet dies, daß unter den in Beispiel 1 und 2 aufgeführten Bedingungen die Amine aus den Gruppen 1 b) bis 1 d) momentan, die Amine aus der Gruppe 1 a) innerhalb von etwa 5 bis 10 Sek. und die Amine aus der Gruppe 2 innerhalb von etwa 30 bis 90 Sek. mit Isocyanat reagieren.

Die vorstehend genannten Aminoverbindungen können in Form flüssiger Zubereitungen mit geeigneten Polyolen vermischt werden. Als solche kommen die an sich aus der Polyurethanchemie bekannten Polyole, die mindestens 2 alkoholisch gebundene Hydroxylgruppen aufweisen, in Frage. Hierzu gehören die bekannten linearen oder verzweigten

Polyetherpolyole des Molekulargewichtsbereichs 75 bis 6000, oder die bekannten linearen oder verzweigten Polyesterpolyole des Molekulargewichtsbereichs 75 bis 6000, die beispielsweise in DE-PS 21 60 589 bzw. DE-A 33 40 588 beschrieben sind. Die formulierten Polyolkomponenten weisen Viskositäten bei 25 °C von ca. 1.000 bis 60.000 mPa.s auf. In den Polyolkomponenten können auch andere Bestandteile, z. B. Trockenmittel, Pigmente, Dispersionshilfsmittel, Weichmacher, Entschäumer und ggf. Katalysatoren enthalten sein. Zu diesen gehören beispielsweise handelsübliches Kalium-Natrium-Alumosilikat vom Zeolithtyp (Trockenmittel), Kreide, Calciumcarbonat, Pigmente, Weichmacher auf Kohlenwasserstoffbasis und ggf. tertiäre Amine oder organische Zinnverbindungen als Katalysator.

Als Isocyanatkomponente kommen solche, die auch zur Verwendung in 2K PUR Systemen geeignet sind und beispielsweise in DE-PS 21 60 589 bzw. DE-A 33 40 588 beschrieben sind, in Frage. Besonders bevorzugt werden aromatische Diisocanate, beispielsweise Derivate von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI). Die Isocyanatkomponente weist eine Viskosität bei 25 °C von ca. 10 bis 10.000 mPa.s auf.

Das stöchiometrische Verhältnis der Polyolkomponente samt allen Zusätzen zur Isocyanatkomponente kann 100 : 10 Gew.teile bis 100 : 200 Gew.teile betragen.

Der Anteil von Amin 1 an der Polyolkomponente beträgt etwa 0,25 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.%. Der Anteil von Amin 2 an der Polyolkomponente beträgt etwa 0,3 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 1 bis 2 Gew.%. Die Zugabe einer Kombination Amin 1 zu Amin 2 im Verhältnis 0,5 : 1 bis 2 : 1 (Gew.%), beispielsweise von 1,5 : 1,5 Gew.%, ist hinsichtlich der gewünschten Ergebnisse am günstigsten.

Der Polyolkomponente werden die erfindungsgemäßen Amine vor der Umsetzung mit der Isocyanatkomponente zugegeben. Die Polyolkomponente samt aller Zusätze wird vor dem Auftrag auf die gewünschten Flächen mit der Isocyanatkomponente maschinell vermischt.

Die Erfindung wird anhand der Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

4,4'-Methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin) (M-CDEA), Smp. ca. 85 °C, das von Lonza AG, Basel erhältlich ist, wird als Amin 2 in der Wärme in der Polyetherpolyolkomponente gelöst. Als Polyol 1 wird ein Polypropylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 380 mg KOH/g und einer Viskosität bei 25 °C von 650 mPa.s verwendet. Die restlichen Komponenten, d. h. Trockenmittel 1, welches ein handelsübliches K-Na-Alumosilikat vom Zeolithtyp A ist und unter dem Warenzeichen Baylith L Pulver von der Fa. Bayer AG, Leverkusen erhältlich ist; Diazabicyclooctan, das als 33 %ige Lösung in Dipropylenglycol beispielsweise unter dem Warenzeichen Dabco 33 LV von der Firma Biesterfeld & Co, Hamburg erhältlich ist, als Katalysator; Calciumcarbonat, das als Kreide unter dem Warenzeichen Omya BLR 2 von der Fa. Omya, Köln erhältlich ist und 4,4'-Diamino-3,3'-dimethylcyclohexylmethan (Laromin C 260) als Amin 1, das von der Fa. BASF, Ludwigshafen erhältlich ist, werden der Lösung zugegeben und mittels eines Zahnscheibendissolvers eindispersiert. Die gesamte Mischung wird zur Entgasung einer Vakuumbehandlung unterzogen.

Polyol 1	100	g
Amin 2	6	g
Trockenmittel 1	15	g

Katalysator	0,05 g
Calciumcarbonat, Kreide	285 g
Amin 1	6 g

Viskosität der Mischung:	etwa 25 Pa.s
Dichte der Mischung:	etwa 1,8 kg/l

Die so hergestellte Mischung wird mittels einer üblichen 2K-Misch- und Dosieranlage mit einem prepolymer-modifizierten 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat mit polymeren Anteilen, Dichte 1,23 kg/l, NCO-Gehalt 28 %, Viskosität bei 25 °C: 250 mPa.s als Isocyanat 1 im stöchiometrischen Verhältnis von 100 : 30 in Gew.Teilen vermischt. Es resultiert eine thixotrope Masse, die in einem Arbeitsgang über einen flexiblen Schlauch an senkrechten Flächen in einer Schichtdicke von 20 mm und darüber aufgetragen werden kann und die zu einem harten Werkstoff mit einer Shore Härte von ca. D 90 aushärtet.

Beispiel 2

4,4'-Methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin) (M-CDEA), Smp. ca. 85 °C, das von Lonza AG, Basel erhältlich ist, wird als Amin 2 in der Wärme in der Polyetherpolyolkomponente gelöst. Als Polyol 2 wird ein Polypropylenglykol mit einer Hydroxylzahl von 76 mg KOH/g und einer Viskosität bei 25 °C von 900 mPa.s verwendet. Die restlichen Komponenten, d. h. Trockenmittel 2, welches eine pastenförmige Zubereitung von Zeolith in Rizinusöl ist und unter dem Warenzeichen Baylith L Paste von der Fa. Bayer AG, Leverkusen erhältlich ist; Butandiol-1,4; Diazabicyclooctan, das als 33 %ige Lösung in Dipropylenglycol beispielsweise unter dem Warenzeichen Dabco 33 LV von der Firma Biesterfeld & Co, Hamburg erhältlich ist, als Katalysator und 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-cyclohexylmethan (Laromin C 260)

als Amin 1, das von der Fa. BASF, Ludwigshafen erhältlich ist, werden mit einem Rührwerk der Lösung zugemischt.

Polyol 2	100	g
Amin 2	1,3	g
Trockenmittel 2	12	g
Butandiol-1,4	9	g
Katalysator	0,05	g
Calciumcarbonat, Kreide	285	g
Amin 1	1,8	g

Viskosität der Mischung:	1,3 Pa.s bei 25 °C
Dichte der Mischung:	1,05 kg/l

Diese Mischung wird mittels einer üblichen 2K-Misch- und Dosieranlage mit einem prepolymer-modifizierten, aromatischen Diisocyanat, Dichte 1,21 kg/l, NCO-Gehalt 25 %, Viskosität bei 25 °C: 300 mPa.s als Isocyanat 2 im stöchiometrischen Verhältnis von 100 : 60 in Gew.Teilen vermischt. Es resultiert eine thixotrope Masse, die in einem Arbeitsgang über einen flexiblen Schlauch an senkrechten Flächen in einer Schichtdicke von 20 mm und darüber aufgetragen werden kann und die zu einem elastischen Material mit einer Shore Härte von ca. A 90 aushärtet.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem aus einer Polyol- und einer Isocyanatkomponente, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolkomponente mindestens zwei Amine A1 und A2 enthält, wobei die Reaktivität R1 von Amin 1 gegenüber der Isocyanatkomponente wesentlich größer als die Reaktivität R2 von Amin 2 gegenüber der Isocyanatkomponente ist.
2. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Reaktivität R1 von Amin 1 zur Reaktivität R2 von Amin 2 gegenüber der Isocyanatkomponente 1000 bis 5 ist.
3. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Reaktivität R1 von Amin 1 zur Reaktivität R2 von Amin 2 gegenüber der Isocyanatkomponente 100 bis 5 ist.
4. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin 1 gewählt ist aus aromatischen Aminen (Gruppe 1 a), cycloaliphatischen Aminen (Gruppe 1 b), araliphatischen Aminen (Gruppe 1 c) und aliphatischen Aminen und Polyaminen (Gruppe 1 d).
5. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin 2 gewählt ist aus der Gruppe 2, welche umfaßt:

Methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin) (M-CDEA),
3,5-Dimethylthio-2,4- oder -2,6-toluylendiamin,
3,5-Diamino-4-chlor-benzoesäure-isobutylester (DACB),
Methylen-bis-anthranilsäuremethylester (MBMA),
4,4'-Diamino-3,3'-dichlordiphenylmethan (MOCA)
und ähnliche Verbindungen.

6. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Amin 1 gewählt ist aus den Gruppen von 1 a) bis 1 d) und Amin 2 aus der Gruppe 2.
7. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Amin 1 gewählt ist aus den Gruppen von 1 b) bis 1 d) und Amin 2 aus der Gruppe 1 a), wobei die Reaktivität R1 des Amins 1 aus den Gruppen 1 b) bis 1 d) größer als die Reaktivität R2 des Amins 2 aus der Gruppe 1 a) ist.
8. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Amin 1 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-cyclohexylmethan und Amin 2 4,4'-Methylen-bis-(3-chlor-2,6-diethylanilin) ist.
9. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Amin 1 zu Amin 2 0,5 : 1 bis 2 : 1 in Gew.% ist.
10. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil von Amin 1 an der Polyolkomponente 0,25 bis 5 Gew.% und der Anteil von Amin 2 an der Polyolkomponente 0,3 bis 5 Gew.% ist.

11. Zwei-Komponenten-Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol aus Polyetherpolyolen und/oder Polyesterpolyolen des Molekulargewichtsbereichs 75 bis 6000 besteht und das Diisocyanat ein 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat-Derivat ist.
12. Verfahren zur Herstellung des Zwei-Komponenten-Polyurethansystems nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Aminkomponente in der Polyolkomponente gelöst wird, die zweite Aminkomponente und die gewünschten Zusätze mittels eines Rührwerks zudosiert werden und die resultierende Mischung mit dem Diisocyanat in einer Misch- und Dosieranlage vermischt wird.
13. Verwendung des Zwei-Komponenten-Polyurethansystems nach den vorhergehenden Ansprüchen zur Herstellung von Formkörpern für Cubing-Modelle, Urmodelle und dergl. in der Automobilindustrie, sowie zur Herstellung strukturierter Körper und Dickbeschichtungen und Dichtungsraupen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No
PCT/EP 98/03248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/65 C09D5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 420 420 A (TEXACO CHEMICAL) 3 April 1991 see page 2, line 1 - page 5, line 56 see examples I, II ---	1, 2, 4-6, 9, 13
X	US 4 736 009 A (HOUSE DAVID W ET AL) 5 April 1988 see column 1, line 8 - column 8, line 57 see column 11, line 36 - line 60; table 4 see claim 18 ---	1, 2, 4-6, 11
X	EP 0 288 067 A (ASAHI GLASS CO LTD) 26 October 1988 see page 4, line 18 - page 8, line 55 see examples 16-22; table 1 ---	1, 2, 4-6, 11
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search.

29 September 1998

Date of mailing of the international search report

06/10/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I. International Application No
PCT/EP 98/03248

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 128 433 A (LECOMPTE ROBERT A ET AL) 7 July 1992 see column 1, line 6 - column 8, line 53 see example 1</p> <p>-----</p>	1,4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 98/03248

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0420420 A	03-04-1991	US 5124426 A JP 3185020 A	23-06-1992 13-08-1991
US 4736009 A	05-04-1988	US 4847347 A	11-07-1989
EP 0288067 A	26-10-1988	JP 1158025 A US 4808636 A	21-06-1989 28-02-1989
US 5128433 A	07-07-1992	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. Nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03248

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G18/65 C09D5/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 0 420 420 A (TEXACO CHEMICAL) 3. April 1991 siehe Seite 2, Zeile 1 - Seite 5, Zeile 56 siehe Beispiele I,II	1,2,4-6, 9,13
X	US 4 736 009 A (HOUSE DAVID W ET AL) 5. April 1988 siehe Spalte 1, Zeile 8 - Spalte 8, Zeile 57 siehe Spalte 11, Zeile 36 - Zeile 60; Tabelle 4 siehe Anspruch 18	1,2,4-6, 11
X	EP 0 288 067 A (ASAHI GLASS CO LTD) 26. Oktober 1988 siehe Seite 4, Zeile 18 - Seite 8, Zeile 55 siehe Beispiele 16-22; Tabelle 1	1,2,4-6, 11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

i. rationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03248

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 5 128 433 A (LECOMPTE ROBERT A ET AL) 7. Juli 1992 siehe Spalte 1, Zeile 6 - Spalte 8, Zeile 53 siehe Beispiel 1</p> <p>-----</p>	1,4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. .tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03248

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0420420 A	03-04-1991	US 5124426 A JP 3185020 A	23-06-1992 13-08-1991
US 4736009 A	05-04-1988	US 4847347 A	11-07-1989
EP 0288067 A	26-10-1988	JP 1158025 A US 4808636 A	21-06-1989 28-02-1989
US 5128433 A	07-07-1992	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)